



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 358 011
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89115196.1

(51) Int. Cl.⁵: C08G 77/58 , C09D 183/14

(22) Anmeldetag: 17.08.89

(30) Priorität: 18.08.88 DE 3828098

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

(34) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
D-8000 München 19(DE)

(72) Erfinder: Philipp, Gottfried, Dr.
Sankt-Josef-Strasse 7
D-8150 Holzkirchen(DE)
Erfinder: Seiferling, Bernhard Dr.
Winzererstrasse 4
D-8758 Goldbach(DE)
Erfinder: Schmidt, Helmut, Dr.
Am Schlossand 9
D-8705 Zellingen(DE)
Erfinder: Kaiser, Alfred, Dr.
Am Rosengarten 18
D-8702 Kist(DE)
Erfinder: Hofmann, Klaus
Würzburger Strasse 47a
D-8700 Würzburg(DE)

(74) Vertreter: Barz, Peter, Dr. et al
Patentanwälte Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr.
P. Weinhold, Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S.
Schubert, Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8
D-8000 München 40(DE)

(54) Verfahren und Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien.

EP 0 358 011 A2 (57) Zur Herstellung von kratzfesten Materialien bringt man eine Zusammensetzung, die erhalten werden ist durch hydrolytische Polykondensation mindestens einer Aluminiumverbindung, mindestens eines organofunktionalen Silans und gegebenenfalls einer oder mehrerer anorganischer Oxidkomponenten, auf ein Substrat auf oder unterwirft diese Zusammensetzung einem Formgebungsverfahren, worauf man sie z.B. durch Erhitzen härtet.

VERFAHREN UND ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLUNG VON KRATZFESTEN MATERIALIEN

Zahlreiche Gegenstände müssen kratzfest sein bzw. mit kratzfesten Beschichtungen versehen werden, da eine Kratzempfindlichkeit keinen praktischen Einsatz oder nur kurze Einsatzzeiten ermöglichen würde. Viel bekannte kratzfeste Beschichtungsmaterialien bringen zumeist keine ausreichende Verbesserung, da sie entweder nicht kratzbeständig genug sind oder aber keine ausreichende Haftung bei geeigneter Schichtdicke auf dem Substrat besitzen. Daneben sind oft lange Aushärtungszeiten erforderlich.

In der EP-A-171 493 wird ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen beschrieben, bei dem ein Lack, der erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation einer Titan- oder Zirkonverbindung und eines organofunktionellen Silans sowie gegebenenfalls eines schwerflüchtigen Oxids eines Elements der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems oder einer Verbindung, die unter den Reaktionsbedingungen ein derartiges Oxid bildet, mit unterstöchiometrischen Mengen an Wasser und anschließende Zugabe einer Wassermenge, die zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen erforderlich ist, auf ein Substrat aufgebracht und gehärtet wird.

Obwohl dieses Verfahren zu Beschichtungen führt, die bezüglich vieler Eigenschaften, z.B. Kratzfestigkeit und Transparenz sehr zufriedenstellende Ergebnisse liefern, sind diese Beschichtungen für eine Reihe von Anwendungen noch verbesserungsbedürftig.

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien bereitzustellen, die Beschichtungen bzw. Formkörper liefern, die hinsichtlich ihrer Wasserdampfdurchlässigkeit, Licht- und UV-Stabilität und Haftung auf Substraten verschiedenster Art verbessert sind, ohne daß dadurch Einbußen bei anderen Eigenschaften, wie z.B. Kratz- und Abriebfestigkeit oder optische Eigenschaften, hingenommen werden müssen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Materialien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Zusammensetzung, die erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von

a) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel I

$R_mSiX_{(4-m)}$ (I)

in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder -NR₂ (R = H und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe -NR₂ unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat,

und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, in einer Menge von 25 bis 95 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

b) mindestens einer Aluminiumverbindung der Summenformel II

AlR₃ (II)

in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren und/oder einem gegebenenfalls komplexierten Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure,

in einer Menge von 5 bis 75 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; und gegebenenfalls

c) einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxiden eines Elementes der Hauptgruppe Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems, mit Ausnahme von Al, und/oder einer oder mehrerer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente,

in einer Menge von 0 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge, entweder

(i) durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, weiterkondensiert und daraufhin auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft; und/oder

(ii) auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft, in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert;

und anschließend härtet.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die auf diese Weise erhaltenen Materialien, insbesondere mit kratzfesten Beschichtungen versehenen Substrate, und die durch Vorkondensation bzw. Weiterkondensation erhältlichen Zusammensetzungen.

5 Für die vorstehend angegebenen allgemeinen Formeln gilt: Alkylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Dodecyl, Octadecyl und Cyclohexyl.

10 Alkenylreste und Alkinylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einer C-C-Doppel- bzw. Dreifachbindung und insbesondere niedere Alkenylreste und Alkinylreste wie Vinyl, Allyl, 2-Butenyl, Ethinyl und Propargyl.

15 Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy carbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkenylaryl-, Arylalkenyl-, Alkinylaryl-, Arylalkinyl- und die substituierten Aminoreste oder Amidreste leiten sich z.B. von den vorstehend genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek.- und tert.-Butoxy, Isobutoxy, β -Methoxyethoxy, Acyloxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl, Tolyl und Styryl. Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Hydroxylphenyl, Biphenyl und Naphthyl, wobei Phenyl besonders bevorzugt wird.

20 Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogenatome, niedere Alkyl- oder Alkoxyreste und Nitrogruppen. Hierbei werden Halogenatome (z.B. F, Cl, Br), insbesondere Fluoratome, die dem Endprodukt hydrophobe Eigenschaften und insbesondere gute Schwitzwasserbeständigkeit verleihen können, bevorzugt. Als besonders vorteilhaft haben sich in diesem Zusammenhang halogenierte, insbesondere fluorierte Silane der Formel I erwiesen.

25 Unter den Halogenen, die direkt an das Zentralatom gebunden sind, sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Chlor.

Erfindungsgemäß verwendbare Aluminiumverbindungen sind insbesondere solche mit der Summenformel



30 in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, insbesondere Cl und/oder Br, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können. Die Anwesenheit eines Chelatliganden wird insbesondere dann bevorzugt, wenn zwei oder drei gleiche Reste R zu einer gegenüber H_2O sehr reaktiven Verbindung AlR_3 führen und dadurch die Kontrolle der Hydrolysereaktion und die Vermeidung von Ausfällungen erschweren würden. Beispiele für solche Reste R sind Halogen und Alkyl. Auch für R = OH ist die Verwendung eines Chelatliganden vorteilhaft. Gängige Chelatliganden sind z.B. Acetylaceton und Acetessigsäureethylester.

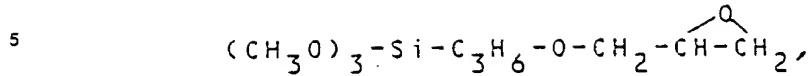
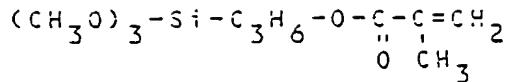
Auch Al-Salze anorganischer und organischer Säuren, wie z.B. HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 und Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure können erfindungsgemäß Verwendung finden. In diesem Fall empfiehlt sich ebenfalls die Komplexierung mit einem Chelatliganden.

40 Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Aluminiumverbindungen sind $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O-sek.-C}_4\text{H}_9)_3$, AlCl_3 , $\text{AlCl}(\text{OH})_2$, Aluminiumformiat, Aluminiumacetat und Aluminiumoxalat sowie die entsprechenden (teilweise) chelatisierten Verbindungen, wie z.B. die Acetylacetonate. Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. $\text{Al}(\text{O-sek.-C}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$ werden besonders bevorzugt.

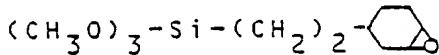
45 Bei den organofunktionellen Silanen kann die Gruppe R' gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NR"-Gruppen unterbrochen sein.

Spezielle Beispiele für geeignete organofunktionelle Silane sind:

CH₃-Si-Cl₃, CH₂-Si-(OC₂H₅)₃, C₂H₅-Si-Cl₃, C₂H₅-Si-(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-Si-(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-Si-(OC₂H₅OCH₃)₃, CH₂=CH-Si-(OOCCH₃)₃, CH₂=CH-SiCl₃, CH₂=CH-CH₂-Si-(OCH₃)₃, CH₂=CH-CH₂-Si-(OC₂H₅)₃, C₃H₇-Si-(OCH₃)₃, C₆H₅-Si-(OCH₃)₃, (CH₃)₂-Si-Cl₂, (CH₃)₂-Si-(OC₂H₅)₂, (C₂H₅)₂-Si-(OC₂H₅)₂, (CH₃)(CH₂=CH)-Si-Cl₂, (CH₃)₂-Si-Cl, (C₂H₅)₂-Si-Cl, (CH₃)₂-Si-(OCH₃)₂, (CH₃)₂-Si-(OC₂H₅)₂, (C₆H₅)₂-Si-Cl₂, (C₆H₅)₂-Si-(OCH₃)₂, (C₆H₅)₂-Si-(OC₂H₅)₂, (t-C₄H₉) (CH₃)₂-Si-Cl, (CH₃)₂-Si-Cl, (CH₃)₂-CH₂-Si-Cl, (CH₃O)₃-Si-C₃H₆-Cl, (C₂H₅O)₃-Si-C₃H₆-CN,



10 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}_2$,



15 Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Vorzugsweise ist in den Silanen der allgemeinen Formel I der Index m = 1. Bei höheren Werten von m besteht die Gefahr, daß die Härte des Materials abnimmt, falls zuviel derartiges Silan eingesetzt wird. Dementsprechend werden im allgemeinen die besten Ergebnisse erzielt, wenn wenigstens 60 Mol-%, insbesondere wenigstens 75 Mol-% und am meisten bevorzugt wenigstens 90 Mol-% in Bezug auf die Gesamtzahl an verwendeten Silanen der Formel (I) Silane sind, bei denen m in der Formel (I) gleich 1 ist. Die Menge an Silanen der Formel (I), worin m gleich 3 ist, beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Mol-% der verwendeten Silane. Besonders bevorzugte Silane der vorliegenden Erfindung sind γ -Glycidyloxypropyltrialkoxsilane, γ -Aminopropyltrialkoxsilane, Propyltrialkoxsilane, Phenyltrialkoxsilane, Vinyltrialkoxsilane und Mischungen davon. In diesen Verbindungen bedeutet "Alkoxy" vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy.

Anstelle der monomeren Ausgangssilane können gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d.h. geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6. Entsprechendes gilt für die Aluminiumkomponente (b) und die Komponente (c). Gegebenenfalls kann auch ein Oligomeres eingesetzt werden, das voneinander verschiedene Zentralatome aufweist.

Als Komponente (c) werden im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide oder derartige schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIII b des Periodensystems mit Ausnahme von Al eingesetzt. Vorzugsweise leitet sich die Komponente (c) von folgenden Elementen ab: Erdalkalimetalle, wie Mg und Ca; B, Si, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und/oder V, wobei B, Si, Sn, Zn und P besonders bevorzugt sind. Auch die Lanthaniden und Actiniden können gegebenenfalls eingesetzt werden.

Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind B_2O_3 , P_2O_5 und SnO_2 besonders bevorzugt.

Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen sind z.B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester. Ferner eignen sich z.B. Halogenide, wie SiCl_4 , HSiCl_3 , SnCl_4 und PCl_5 , und Alkoxide wie $\text{Ca}(\text{OR})_2$, $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ und $\text{VO}(\text{OR})_3$, wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Ausgangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z.B. Acetate, wie Siliciumtetraacetat, basische Acetate, wie basisches Bleiacetat, und Formiate.

Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der erfundungsgemäßen Zusammensetzung 40 bis 90, insbesondere 40 bis 80, und besonders bevorzugt 70 bis 80 Mol-% der Komponente (a), 10 bis 40, insbesondere 10 bis 30, und besonders bevorzugt 15 bis 25 Mol-% der Komponente (b) und höchstens 50, insbesondere höchstens 40 Mol-% der Komponente (c).

Zur Herstellung des Lacks werden die Ausgangskomponenten im gewünschten Mischungsverhältnis mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse aller eingesetzten hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge vorkondensiert. Diese unterstöchiometrische Wassermenge wird vorzugsweise so zudosiert, daß lokale Überkonzentrationen und dadurch verursachte Ausfällungen (von z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) vermieden werden. Dies kann z.B. durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. Kieselgel oder Molekularsieben, wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z.B. 80-prozentigem Ethanol, oder Salzhydraten, z.B. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, geschehen. Ein anderer Weg ist die Wasserzuführung durch ein System, das Komponenten enthält, die miteinander reagieren und dabei langsam Wasser freisetzen, wie dies z.B. bei der Esterbildung aus Alkohol und Säure der Fall ist (ccc = chemically controlled condensation).

Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines Kondensationskatalysators. Gegebenenfalls, insbesondere dann, wenn eine der Komponenten (a) bis (c) stark unpolar ist (z.B. ein Silan mit R' = Aryl), kann ein mit Wasser zumindest teilweise mischbares organisches Lösungsmittel angewandt werden, z.B. ein aliphatischer Alkohol, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, ein Ether, wie Dimethoxyethan, ein Ester, wie Dimethylglykolacetat, oder ein Keton, wie Aceton oder Methylethylenketon. n-Butanol wird als Lösungsmittel bevorzugt. Eventuell während der Vorkondensation zugesetztes oder gebildetes Lösungsmittel wird vorzugsweise nicht abgedampft, sondern das Reaktionsgemisch wird als solches zur Weiterkondensation eingesetzt.

Als Kondensationskatalysatoren eignen sich Protonen oder Hydroxylionen abspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind organische oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure, sowie organische oder anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin, besonders bevorzugt. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 3 Mol/Liter betragen.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn bereits eine der Reaktionskomponenten (a) bis (c) als Kondensationskatalysator wirkt. Hier sind insbesondere die Silane (a) zu nennen, die einen oder mehrere Reste R' aufweisen, die mit basischen Gruppen, z.B. -NH₂, substituiert sind. So haben sich z.B. Aminoalkylsilane für diese Zwecke sehr bewährt. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind γ -Aminopropylsilane, insbesondere γ -Aminopropyltri(m)ethoxysilan. Die Verwendung derartiger Verbindungen als Reaktionskomponenten hat den zusätzlichen Vorteil, daß dadurch eine entscheidende Verbesserung der Haftung der Zusammensetzung auf verschiedenen Substraten, z.B. Kunststoff, Metall, Glas, und gleichzeitig eine deutliche Steigerung der Kratz- und Abriebfestigkeit beobachtet werden kann. Derartige als Kondensationskatalysator wirkende Reaktionskomponenten können entweder alleine oder in Kombination mit den üblichen, oben erwähnten Kondensationskatalysatoren verwendet werden.

Die Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von -20 bis 100°C, vorzugsweise bei 0 bis 30°C durchgeführt. Bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels kann die Vorkondensation auch bei Temperaturen bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erfolgen, wird jedoch auch hier vorzugsweise bei 0 bis 30°C durchgeführt.

Gegebenenfalls kann man zunächst eine oder mehrere Ausgangskomponenten oder einen Teil einer, mehrerer oder aller Ausgangskomponenten vorkondensieren, dann die restlichen Ausgangskomponenten zumischen und anschließend nach dem Verfahren der Vorkondensation oder Weiterkondensation cokondensieren.

Die anschließende hydrolytische Weiterkondensation des Vorkondensats erfolgt in Gegenwart von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise, z.B. zu mindestens 80 %, insbesondere mindestens 90 %, die Hydrolyse der noch verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt. Bevorzugt wird ein Wasserüberschuß, bezogen auf die noch vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, eingesetzt. In einer aus praktischen Gründen bevorzugten Ausführungsform wird zur Weiterkondensation die Wassermenge eingesetzt, die zur vollständigen Hydrolyse der ursprünglich eingesetzten Ausgangskomponenten stöchiometrisch erforderlich wäre (das bereits eingesetzte Wasser bleibt dabei also unberücksichtigt).

Um Ausfällungen so weit wie möglich zu vermeiden, wird es besonders bevorzugt, die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchzuführen. Dabei wird in der ersten Stufe z.B. 1/10 bis 1/20 der zur Hydrolyse stöchiometrisch benötigten Wassermenge zugegeben. Nach kurzem Rühren folgt die Zugabe von 1/5 bis 1/10 der stöchiometrischen Wassermenge und nach weiterem kurzen Rühren wird schließlich eine stöchiometrische Wassermenge zugegeben, so daß am Schluß ein leichter Wasserüberschuß vorliegt.

Die Weiterkondensation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines der vorstehend genannten Kondensationskatalysatoren, wobei ebenfalls flüchtige Verbindungen und Reaktionskomponenten (a) bevorzugt sind. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 5 Mol/Liter betragen.

Bei der Weiterkondensation kann gegebenenfalls auch eines der vorstehend genannten organischen Lösungsmittel anwesend sein oder zugesetzt werden, wobei während der Vor- und Weiterkondensation gebildetes Lösungsmittel oder zur Vor- oder Weiterkondensation eventuell zugesetztes Lösungsmittel nach beendeter Weiterkondensation vorzugsweise nicht abgedampft wird.

Das Vorkondensat reagiert aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit mit Wasserdampf und kann daher auch in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert werden. In diesem Fall kann ganz oder teilweise auf die Zugabe von weiterem Wasser zum Kondensat verzichtet werden.

Die Weiterkondensation erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von -20 bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 30°C.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß beim Erhitzen der erhaltenen Zusammensetzung auf 40 bis 80°C ohne Abdampfen des Lösungsmittels eine Stabilisierung ihrer Viskosität erzielt wird; d.h. die Viskosität bleibt nach erfolgter Polykondensation über längere Zeit im wesentlichen konstant.

Die Zusammensetzung ist nach dem Vorkondensieren bzw. nach dem Weiterkondensieren als solche verwendungsfähig. Gegebenenfalls können jedoch übliche Additive zugesetzt werden, z.B. organische Verdünnungsmittel, Verlaufsmittel, Färbemittel (Farbstoffe oder Pigmente), UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel oder Oxidationsinhibitoren.

Die Verarbeitung der Zusammensetzung muß innerhalb einer bestimmten Topfzeit erfolgen. Diese Topfzeit hängt stark von der Art und Menge der verwendeten Komponenten (a) bis (c) ab und kann z.B. 1 Tag, aber auch eine Woche oder sogar länger betragen.

Für Beschichtungszwecke werden übliche Beschichtungsverfahren angewandt, z.B. das Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen. Erfindungsgemäß wird die Herstellung von Beschichtungen zwar bevorzugt, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können aber auch als solche zu Gegenständen verformt werden. Dazu bedient man sich üblicher Formgebungsverfahren, wie z.B. Gießen, Spritzgießen und Strangpressen.

Als Substrate für Beschichtungen eignen sich beliebige Werkstoffe, z.B. Metalle (insbesondere Messing und Aluminium), Kunststoffe, Keramik, Glas, Papier oder Holz. Auch die Form des Substrats kann beliebig gewählt werden. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden mit (kratzempfindlichen) Kunststoffen erzielt, z.B. Polymethacrylaten, Polycarbonaten, Polystyrolen, insbesondere mit Poly(diethylenglykol-bis-allylcarbonat). Generell verleihen die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen den Substraten u.a. eine höhere Verschleißfestigkeit.

Die Beschichtung wird in Schichtdicken von z.B. 1 bis 100 µm, vorzugsweise 2 bis 30 µm und insbesondere 5 bis 15 µm aufgetragen. Gegebenenfalls kann das Substrat vor Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtung mit einer Haftvermittler- oder Primerschicht grundiert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird eine Oberflächenvorbehandlung der zu beschichtenden Substrate durch Ausheizen (z.B. bei PMMA), Auslaugen oder Einwirkung einer elektrischen Entladung (Corona, Niederdruck und dergl.). Auch eine Halogenierung, insbesondere Fluorierung, der Oberfläche kann sich besonders bei der Beschichtung von Kunststoffen als vorteilhaft erweisen.

Die aufgetragene oder einem Formgebungsverfahren unterworfenen Zusammensetzung wird anschließend ausgehärtet, indem man sie z.B. wärmebehandelt. Zur Aushärtung genügt im allgemeinen ein einige Minuten bis 1 Stunde dauerndes Erhitzen auf eine Temperatur von bis zu 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C und insbesondere 80 bis 130°C. Lediglich im Falle des Vorkondensats können etwas längere Härtungszeiten erforderlich sein, z.B. bis zu 2 Stunden. Über die Temperaturführung bei Weiterkondensation und Härtung können die Eigenschaften der Beschichtung oder des Formkörpers noch in gewissem Rahmen variiert werden. So kann man z.B. zunächst eine relativ niedrige Temperatur wählen und in einer zweiten Stufe die Temperatur erhöhen. Alternativ dazu kann man z.B. von Anfang an auf eine Temperatur am oberen Ende der angegebenen Bereiche erhitzen.

Im Falle von Beschichtungen kann auch eine Mehrfachbeschichtung erfolgen. Dazu sollte jedoch vor Auftragen der letzten Schicht nicht vollständig gehärtet werden, sondern nur teilweise (z.B. Erhitzen für jeweils) 5 bis 15 Minuten).

Zusätzlich zum oder statt des Erhitzens ist z.B. auch eine Härtung durch Bestrahlung (z.B. mit einem (IR-)Laser) möglich.

Falls das Vorkondensat oder die weiterkondensierte Zusammensetzung aufgrund der Verwendung entsprechender Ausgangskomponenten polymerisierbare Gruppen enthält, kann die aufgetragene Lackschicht zusätzlich auch photochemisch gehärtet werden, z.B. mit UV-Strahlen. In diesem Fall werden der Lackformulierung vorzugsweise Photoinitiatoren zugesetzt. Für diesen Zweck bekannte Photoinitiatoren sind z.B. die unter den Warenzeichen Irgacure ® und Dorocur ® im Handel erhältlichen. Auch sonst kann sich eine chemische und/oder physikalische Nachbehandlung der Beschichtung bzw. des Formkörpers als vorteilhaft erweisen. Hier wäre insbesondere die Behandlung mit (energiereicher) Strahlung (UV, Laser, IR, Mikrowellen etc.) zu nennen.

Die nach dem erfindungsgemäß Verfahren hergestellten Materialien zeigen eine gute Kratzfestigkeit. Erfindungsgemäß beschichtete Substrate weisen eine gute Haftung zwischen Substratoberfläche und Beschichtung auf. Außerdem zeigen die Beschichtungen eine gute Witterungsbeständigkeit (Beständigkeit gegen UV-Strahlung und salzhaltige Sprühnebel, geringe Wasserdampfdurchlässigkeit) und eignen sich deshalb besonders gut zum Schutz von Materialien im Außenbereich, z.B. von Kunststoffen und Metallen (Korrosionsschutz z.B. bei Messing). Auch die Elastizität der Beschichtungen ist sehr zufriedenstellend. Ebenso zeichnen sich erfindungsgemäß erhaltene Beschichtungen durch eine hohe optische Qualität aus, was sie z.B. zur Verwendung bei optischen Abbildungssystemen, wie z.B. (Brillen-)Linsen geeignet macht.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

5 94,5 g γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 11 g γ -Aminopropyltrimethoxysilan, 57,5 g Propyltrimethoxysilan und 49 g Aluminiumsekundärbutylat werden in einem 3-Halskolben 5 Minuten unter Eiskühlung gerührt. Anschließend werden 3,4 g destilliertes Wasser langsam zu der Mischung getropft und die Mischung wird 5 Minuten gerührt. Danach werden 6,8 g destilliertes Wasser der Mischung zugeführt und 15
10 Minuten lang gerührt. Schließlich werden 54 g Wasser zu der Mischung gegeben und die Mischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Um aus dem Reaktionsgemisch ein beschichtungsfähiges System zu erhalten, werden zu der Mischung 0,8 g eines Verlaufmittels und 100 g n-Butanol als Lösemittel gegeben. Es entsteht eine klar, niedrigviskose Lösung. Die Beschichtungslösung wird im Tauchverfahren auf eine PMMA-Platte aufgetragen und bei 90°C
15 ausgehärtet.

Die auf diese Weise hergestellte Beschichtung ist klar und transparent und weist nur sehr geringe Streulichtverluste auf. Sie zeichnet sich weiterhin durch eine hohe Oberflächenhärte und Abriebfestigkeit sowie eine gute Schwitzwasser- und Lichtbeständigkeit bei gleichzeitig guten elastischen Eigenschaften aus.
20

Beispiel 2

25 57,7 g Phenyltrimethoxysilan werden in 31,3 g n-Butanol gelöst. Anschließend gibt man bei Raumtemperatur 4,32 g 0,01 n NH₃ zu und röhrt 10 min lang. Nach der Zugabe von 85,6 g γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 8,8 g
 γ -Aminopropyltrimethoxysilan und 39,4 g

Aluminiumsekundärbutylat wird das Röhren für weitere 5 min fortgesetzt. Daran schließt sich das Zutropfen von 6,2 g H₂O unter Eiskühlung an, worauf 15 Minuten gerührt wird. Schließlich werden 49,7 g H₂O unter
30 Eiskühlung zur Reaktionsmischung getropft, gefolgt von 2-stündigem Röhren bei Raumtemperatur.

Nach Zugabe eines Lacklösemittels und eines Verlaufmittels wird ein beschichtungsfähiges System erhalten.
35

Beispiel 3

5,9 g Vinyltrimethoxysilan, 28,3 g

γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 9,81 g

Aluminiumsekundärbutylat werden unter Eiskühlung gerührt. Zu dieser Mischung werden langsam 0,88 g
40 0,1 n NaOH zugetropft, worauf man 5 min röhrt und dann 1,76 g 0,1 n NaOH unter Eiskühlung zugetropft, gefolgt von erneutem 5-minütigem Röhren. Schließlich werden 14,4 g 0,1 n NaOH langsam zugetropft, worauf die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt wird.

Nach Zugabe eines Lacklösemittels und eines Verlaufmittels wird ein beschichtungsfähiges System erhalten.
45

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man eine
50 Zusammensetzung, die erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von

a) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel I

R'_mSiX_(4-m) (I)

in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy,
55 Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder -NR"₂ (R" = H und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste R', die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe -NR"₂ unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der

gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat,
 und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, in einer Menge von 25 bis 95 Mol-%, bezogen auf die
 5 Gesamt molzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

b) mindestens einer Aluminiumverbindung der Summenformel II

$\text{AlR}_3 \quad (\text{II})$

in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt
 10 sein können, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren und/oder einem gegebenenfalls komplexierten Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure,
 in einer Menge von 5 bis 75 Mol-%, bezogen auf die Gesamt molzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; und gegebenenfalls
 15 c) einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxiden eines Elementes der Hauptgruppe Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems, mit Ausnahme von Al, und/oder einer oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente,
 in einer Menge von 0 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamt molzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren
 20 Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge, entweder
 (i) durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, weiterkondensiert und daraufhin auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft; und/oder
 25 (ii) auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft, in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert;
 und anschließend härtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als Lack verwendet wird, der auf ein Substrat aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der kratzfesten Materialien, bezogen auf Gesamt-Molzahl der Ausgangskomponenten, 40 bis 90 Mol-%, insbesondere 40 bis 80 Mol-% der Komponente (a), 10 bis 40 Mol-%, insbesondere 10 bis 30 Mol-%, der Komponente (b) und höchstens 50 Mol-% der Komponente (c) verwendet werden sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Weiterkondensation in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators durchgeführt worden ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vorkondensation eingesetzte Wassermenge mittels feuchtigkeitshaltiger Adsorbentien, wasserhaltiger organischer Lösungsmittel, Salzhydraten oder wasserbildender Systeme eingetragen worden ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substratoberfläche vor der Aufbringung des Lacks mit einem Primer behandelt, ausheizt, auslaugt und /oder einer elektrischen Entladung aussetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zusammensetzung durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C und/oder durch Behandlung mit Strahlung, vorzugsweise IR- oder Mikrowellen, härtet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die gehärtete
 45 Zusammensetzung chemisch und/oder physikalisch, vorzugsweise mit Laser-(UV)-Strahlung, nachbehandelt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man der Zusammensetzung übliche Additive, wie organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Färbemittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel und Oxidationsinhibitoren, einverleibt.

10. Kratzfeste Materialien, insbesondere mit kratzfesten Beschichtungen versehene Substrate, erhältlich
 50 nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 9.

11. Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators, von
 a) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel I

$R'_mSiX_{(4-m)} \quad (\text{I})$

in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder -NR² (R² = H und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste R', die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl,

Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe -NR" unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder 5 Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat,
und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, in einer Menge von 25 bis 95 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten;

b) mindestens einer Aluminiumverbindung der Summenformel II

AlR_3 (II)

- 10 in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren und/oder einem gegebenenfalls komplexierten Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure,
in einer Menge von 5 bis 75 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; und gegebenenfalls
- 15 c) einem oder mehreren im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxiden eines Elementes der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems, mit Ausnahme von Al, und/oder einer oder mehrerer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindungen eines dieser Elemente,
- 20 in einer Menge von 0 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der (monomeren) Ausgangskomponenten; mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge.
- 25 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators weiterkondensiert worden ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie übliche Additive, wie organische Verdünnungsmittel, Verlaufsmittel, Färbemittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel oder Oxidationsinhibitoren enthält.

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 358 011 A3



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(22) Anmeldenummer: 89115196.1

(51) Int. Cl. 5: C08G 77/58, C09D 183/14

(22) Anmeldetag: 17.08.89

(30) Priorität: 18.08.88 DE 3828098

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

(54) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(54) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 02.01.91 Patentblatt 91/01

(71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (FhG)
Leonrodstrasse 54
D-8000 München 19(DE)

(72) Erfinder: Philipp, Gottfried, Dr.
Sankt-Josef-Strasse 7
D-8150 Holzkirchen(DE)
Erfinder: Seiferling, Bernhard Dr.
Winzererstrasse 4
D-8758 Goldbach(DE)
Erfinder: Schmidt, Helmut, Dr.
Am Schlossand 9
D-8705 Zellingen(DE)
Erfinder: Kaiser, Alfred, Dr.
Am Rosengarten 18
D-8702 Kist(DE)
Erfinder: Hofmann, Klaus
Würzburger Strasse 47a
D-8700 Würzberg(DE)

(74) Vertreter: Barz, Peter, Dr. et al
Patentanwälte Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr.
P. Weinhold, Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S.
Schubert, Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8
D-8000 München 40(DE)

(54) Verfahren und Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien.

EP 0 358 011 A3

(57) Zur Herstellung von kratzfesten Materialien
bringt man eine Zusammensetzung, die erhalten
werden ist durch hydrolytische Polykondensation
mindestens einer Aluminiumverbindung, mindestens
eines organofunktionellen Silans und gegebenenfalls
einer oder mehrerer anorganischer Oxidkomponen-
ten, auf ein Substrat auf oder unterwirft diese Zu-
sammensetzung einem Formgebungsverfahren, wor-
auf man sie z.B. durch Erhitzen härtet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 5196

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. C.I.S)
X	US-A-4 434 103 (L.V. INTERRANTE) · Ansprüche 1-4; Beispiele 1-4 · - - -	1-3,11	C 08 G 77 58 C 09 D 183/14
X	DATABASE WPI, AN = 77-80037y, Derwent Publications Ltd, Londen, GB; & JP-A-52 114 628 (TORAY INDS.) 26-09-1977 - - -	1,11	
Y,D	EP-A-0 171 493 (FRAUNHOFER) · Ansprüche 1-10 · - - -	1-13	
Y	US-A-4 073 967 (T.C. SANDVIG) · Ansprüche 1,2,3,9,11,13,17,18 · - - - -	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. C.I.S)
			C 08 G C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			

Recherchenort

Den Haag

Abschlußdatum der Recherche

16 Oktober 90

Prüfer

BETTELS B.R.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder

nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist

D: in der Anmeldung angeführtes Dokument

L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie.

Übereinstimmendes Dokument